

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

? t 1/9/1

1/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03215830

TITANIUM OXIDE THIN FILM AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 02-191330 [JP 2191330 A]

PUBLISHED: July 27, 1990 (19900727)

INVENTOR(s): URANO TETSUYA

MURAI SHUNJI

FUJIMOTO MASAYUKI

APPLICANT(s): TAIYO YUDEN CO LTD [359306] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 63-300767 [JP 88300767]

FILED: November 30, 1988 (19881130)

INTL CLASS: [5] H01L-021/316; H01B-005/14; H01B-013/00; H01L-031/04

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 41.5 (MATERIALS -- Electric Wires & Cables)

JOURNAL: Section: E, Section No. 989, Vol. 14, No. 467, Pg. 84, October 11, 1990 (19901011)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a pure rutile structure titanium oxide film by a method wherein the titanium oxide thin film is formed on the surface of an SnO(sub 2) film formed on the surface of a substrate with TiCl(sub 4) or titanium oxide (II) acetylacetonate as raw material by a spray thermal decomposition method or a CVD method.

CONSTITUTION: If a TiO(sub 2) film is built up with SnO(sub 2) (rutile type) as a nucleus under the conditions that crystal growth is more advantageous than nucleus creation, a 100% rutile type TiO(sub 2) film can be obtained. At that time, if TiCl(sub 4) or titanium oxide (II) acetylacetonate is employed as raw material, the rutile type can be produced more easily than the case that titanate acid alkylester is employed as raw material because of the strong influence of a foundation substrate. With this constitution, a pure rutile type TiO(sub 2) thin film having a thickness less than 0.5.mu.m can be obtained.

?

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-191330

⑤ Int.Cl.⁹ 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成2年(1990)7月27日
 H 01 L 21/318 X 6810-5F
 H 01 B 5/14 A 2116-5G
 13/00 HCB B 7364-5G
 // H 01 L 31/04 7522-5F H 01 L 31/04 M
 7522-5F H
 審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

④ 発明の名称 酸化チタン薄膜及びその製法

② 特 願 昭63-300767

② 出 願 昭63(1988)11月30日

優先権主張 ② 昭63(1988)9月29日 ③ 日本(JP) ④ 特願 昭63-245442

② 発 明 者 浦 野 哲 也 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ② 発 明 者 村 井 俊 二 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ② 発 明 者 藤 本 正 之 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内
 ① 出 願 人 太陽誘電株式会社 東京都台東区上野6丁目16番20号
 ④ 代 理 人 弁理士 丸岡 政彦

明 細 書

1. 発明の名称

酸化チタン薄膜及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) SnO_2 膜に接して形成された、 SnO_2 膜面から $0.5\mu\text{m}$ 以下の厚さの部分にもルチル型以外の構造の TiO_2 を含まず、さらに膜厚全体にわたって純粋なルチル構造になっている酸化チタンからなる酸化チタン薄膜。

(2) 厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の酸化チタン薄膜。

(3) 表面に SnO_2 膜を有する基板の存在下に、 TiCl_4 を原料として、噴霧熱分解法により前記 SnO_2 膜面上に成膜することからなる高品位ルチル型酸化チタン薄膜の製法。

(4) 表面に SnO_2 膜を有する基板の存在下に、 TiCl_4 を原料として、CVD法により前記 SnO_2 膜面上に成膜することからなる高品位ルチル型酸化チタン薄膜の製法。

(5) 表面に SnO_2 膜を有する基板の存在下に、酸化チタン(II)アセチルアセトナートを原料として、噴霧熱分解法により前記 SnO_2 膜面上に成膜することからなる高品位ルチル型酸化チタン薄膜の製法。

(6) 表面に SnO_2 膜を有する基板の存在下に、酸化チタン(II)アセチルアセトナートを原料として、CVD法により前記 SnO_2 膜面上に成膜することからなる高品位ルチル型酸化チタン薄膜の製法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は薄膜被覆体に関し、さらに詳しくは $0.5\mu\text{m}$ 以下の薄膜においても、あるいはそれより厚い被覆膜においても膜厚全体にわたり純粋なルチル構造になっている TiO_2 からなる酸化チタン薄膜に関し、さらに、比較的低温でそれを製造する方法に関する。

[従来の技術]

TiO_2 薄膜は優れた電氣的、光学的特性を有

特開平2-191330(2)

し、化学的にも安定であることから、コンデンサ、抵抗、光デバイス用素子等としての利用が検討されている。しかしながら、高い誘電率や屈折率を有するのは、高温で安定なルチル型であり、低温で生成しやすいアナターゼ型は誘電率、屈折率、硬度等の特性においてルチル型に劣る。一方基板の耐熱性や他のプロセスとの関係を考慮すると低温で TiO_2 薄膜を形成できることが望ましい。したがって、低温で安定にルチル型 TiO_2 薄膜を形成できる方法があれば好都合であるが、従来公知の方法には後述の如き種々の欠点があり、特に $0.5\mu\text{m}$ 以下の厚さの純粋なルチル型酸化チタン薄膜を形成することは極めて困難であった。

約 500°C 以下の比較的低温でルチル型構造の TiO_2 薄膜を得る方法としては、ルチル型になりやすいチタン酸エチル等のチタン酸アルキルエステルを原料とし、表面を酸化してルチル型 TiO_2 にしたTi板や SnO_2 膜を基質として、気相分解反応を行なう方法が知られている。たとえばその幾つかの例が高橋ほか、「金属表面技

術」35, 584 (1984)やY. Takahashi et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 81, 3117 (1985)などに開示されている。

【発明が解決しようとする課題】

TiO_2 薄膜の持つ優れた電気的、光学的特性を利用するためには、 TiO_2 が純粋なルチル型構造であることが望ましい。高橋らの方法では、最もルチル型になりやすいチタン酸エチルを原料とし、最もルチルが生成しやすい条件で成膜した場合でさえも、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の膜厚ではアナターゼが生成する傾向がある。このことから高橋らの方法による TiO_2 膜は基板付近ではアナターゼが多い構造をとっており、膜厚が厚くなるにつれてルチルが多くなり、最終的にルチル100%の構造になっている多層構造であると考えられ、したがって膜厚全体にわたって純粋なルチル構造になっていない。したがってこの方法では、極めて薄い膜厚のルチル膜は作ることができない。表面を酸化してルチルにしたTi板や SnO_2 膜を表面に有する基板の SnO_2 膜上に形成した場合は

ルチルになりやすいとされているが、再現性に問題があり、また、上記の多層構造をとることは変らない。このように、従来の方法では膜厚全体にわたり純粋なルチル構造の酸化チタンからなる酸化チタン薄膜、特に厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下の薄膜をつくることは極めて困難であり、したがって、そのような酸化チタン薄膜は実質的に存在しなかった。【課題を解決するための手段】

本発明者らは、表面に SnO_2 膜を有する基板の存在下に、 TiCl_4 または酸化チタン(II)アセチルアセトナート $(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ TiO を原料として、噴霧熱分解法(スプレー法)またはCVD法によって前記 SnO_2 膜面上に成膜することにより、所望の酸化チタン薄膜が得られることを見出し、課題を解決した。これによって、新規な、純粋ルチル型酸化チタン薄膜の低温製造方法と共に、従来入手できなかった極めて薄い、あるいは膜厚全体にわたって純粋なルチル構造の酸化チタン薄膜そのものが入手できるようになった。

【作 用】

SnO_2 は通常の成膜条件ではルチル型構造をとる。酸化チタンは、熱力学的にはルチル型がアナターゼ型より安定であるが、 TiCl_4 や酸化チタン(II)アセチルアセトナートなどを原料とした場合、通常はアナターゼ型の酸化チタンが生成しやすい。これは該生成過程でまず生成するクラスターは密度の小さいアナターゼ型構造をとるためである。しかしながら、該の生成よりも結晶の成長が有利となる条件の下で SnO_2 (ルチル型)を核に TiO_2 膜を成長させることにより、100%ルチル型の TiO_2 膜を得ることができる。このとき原料として TiCl_4 または酸化チタン(II)アセチルアセトナートを用いると、チタン酸エチル等のチタン酸アルキルエステルを原料とした場合よりも下地基板の影響を強く受け SnO_2 膜上ではよりルチル型になりやすいという効果がある。

本発明の方法により所望の純粋ルチル型酸化チタン薄膜が得られるのは、上記の作用原理による

特開平2-191330(3)

ものである。

以下実施例により説明する。

実施例 1

(1) 約 500 Å の SnO_2 膜を表面に形成したホウケイ酸ガラス(Corning #7059)をトリクレン、アセトン、メタノール、純水で各20分間超音波洗浄した後乾燥し、成膜用基板とした。

(2) TiCl_4 10g、エタノール90gを混合し、原料溶液を作成した。

(3) (2) で作成した原料溶液を超音波霧化器により霧化し5ℓ/minの乾燥チッ素ガスにより搬送し、ホットプレートで500℃に加熱した(1)の基板上に導き10分間成膜して約2000Åの TiO_2 膜を作った。

(4) TiO_2 を成膜した基板のX線回折パターンを測定し、第1図に示した。X線回折パターンより回折ピークは下地の SnO_2 とルチルによるものであり、アナターゼは生成していないことを確認した。

比較例 1

(1) ホウケイ酸ガラス(Corning #7059)をトリクレン、アセトン、メタノール、純水で各20分間超音波洗浄した後、乾燥し、成膜用基板とした。

(2) TiCl_4 10g、エタノール90gを混合し、原料溶液を作成した。

(3) (2) の原料溶液を超音波霧化器により霧化し、5ℓ/minの乾燥チッ素ガスにより搬送し、ホットプレートで500℃に加熱した(1)の基板上に導き、10分間成膜して約2000Åの TiO_2 膜を作った。

(4) TiO_2 膜を作成した基板のX線回折パターンを測定し、第3図に示した。X線回折パターンより回折ピークはアナターゼによるものであり、ルチルは生成していないことを確認した。

実施例 4

(1) 約 500 Å の SnO_2 膜を表面に形成したホウケイ酸ガラス(Corning #7059)をトリクレン、アセトン、メタノール、純水で各20分間超音波洗浄した後乾燥し、成膜用基板とした。

実施例 2

(1) 約 500 Å の SnO_2 膜を形成したホウケイ酸ガラス(Corning #7059)をトリクレン、アセトン、メタノール、純水で各20分間超音波洗浄した後乾燥し、成膜用基板とした。

(2) TiCl_4 と H_2O を原料ガスとし、それぞれ 0.2ℓ/min と 0.4ℓ/min の乾燥チッ素ガスにより搬送し、透明石英炉加熱式のCVD装置に導入し、(1)の基板上に300℃で5分間成膜し、約2000Åの TiO_2 膜を作った。

(3) TiO_2 を成膜した基板のX線回折パターンを測定し、第2図に示した。X線回折パターンより、回折ピークは下地の SnO_2 とルチルによるものであり、アナターゼは生成していないことを確認した。

実施例 3

実施例2と同一基板、同一装置を用い、 TiCl_4 と O_2 を原料ガスとして用いた場合も、実施例2と同様の結果が得られた。

(2) 酸化チタン(II)アセチルアセトナート 10g、エタノール90gを混合し、原料溶液を作成した。

(3) (2) で作成した原料溶液を超音波霧化器により霧化し5ℓ/minの乾燥チッ素ガスにより搬送し、ホットプレートで500℃に加熱した(1)の基板上に導き10分間成膜して約2000Åの TiO_2 膜を作った。

(4) TiO_2 を成膜した基板のX線回折パターンを測定し、第4図に示した。X線回折パターンより回折ピークは下地の SnO_2 とルチルによるものであり、アナターゼは生成していないことを確認した。

実施例 5

(1) 約 500 Å の SnO_2 膜を形成したホウケイ酸ガラス(Corning #7059)をトリクレン、アセトン、メタノール、純水で各20分間超音波洗浄した後乾燥し、成膜用基板とした。

(2) 酸化チタン(II)アセチルアセトナートと H_2O を原料ガスとし、それぞれ 0.2ℓ/min

特開平2-191330(4)

と 0.4 l/min の乾燥チッ素ガスにより搬送し、透明石英炉加熱式の CVD 装置に導入し、(1) の基板上に 300°C で 5 分間成膜し、約 2000 \AA の TiO_2 膜を作った。

(3) TiO_2 を成膜した基板の X 線回折パターンを測定し、第 5 図に示した。X 線回折パターンより、回折ピークは下地の SnO_2 とルチルによるものであり、アナターゼは生成していないことを確認した。

実施例 6

実施例 5 と同一基板、同一装置を用い、酸化チタン(II) アセチルアセトナートと O_2 を原料ガスとして用いた場合も、実施例 5 と同様の結果が得られた。

比較例 2

(1) ホウケイ酸ガラス(Corning #7059)をトリクレン、アセトン、メタノール、純水で各 20 分間超音波洗浄した後、乾燥し、成膜用基板とした。

(2) 酸化チタン(II) アセチルアセトナート 10 g 、エタノール 90 g を混合し、原料溶液を作成

した。

(3) (2) の原料溶液を超音波霧化器により霧化し、 5 l/min の乾燥チッ素ガスにより搬送し、ホットプレートで 500°C に加熱した (1) の基板上に導き、10 分間成膜して約 2000 \AA の TiO_2 膜を作った。

(4) TiO_2 膜を作成した基板の X 線回折パターンを測定し、第 6 図に示した。X 線回折パターンより回折ピークはアナターゼによるものであり、ルチルは生成していないことを確認した。

比較例 3

実施例 4 と同一基板、同一装置を使い、チタン酸エチル 10 g 、エタノール 90 g の混合溶液を原料として、同一の条件、方法で成膜を行った。

この試料の X 線回折パターンを測定し第 7 図に示した。X 線回折パターンより、下地の SnO_2 とルチルの他にアナターゼが混在していることが確認された。

〔発明の効果〕

実施例 1, 2, 3, 4, 5, 6 と比較例 1,

2, 3 との対比から明らかであるように通常ではアナターゼが生成する筈の TiO_2 の成膜を、 SnO_2 膜の存在下に、 TiCl_4 または酸化チタン(II) アセチルアセトナートを原料として行なうことにより、 500°C 以下の低い温度で純粋なルチル型 TiO_2 を $0.5\mu\text{m}$ 以上の厚い膜を形成する必要なしに作成することが可能になった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は TiCl_4 を用いる本発明の方法により TiO_2 を成膜した基板の X 線回折パターンを示す。

第 3 図は TiCl_4 を用いて従来の方法により TiO_2 膜を作成した基板の X 線回折パターンを示す。

第 4 図および第 5 図は酸化チタン(II) アセチルアセトナートを用いる本発明の方法により TiO_2 を成膜した基板の X 線回折パターンを示す。

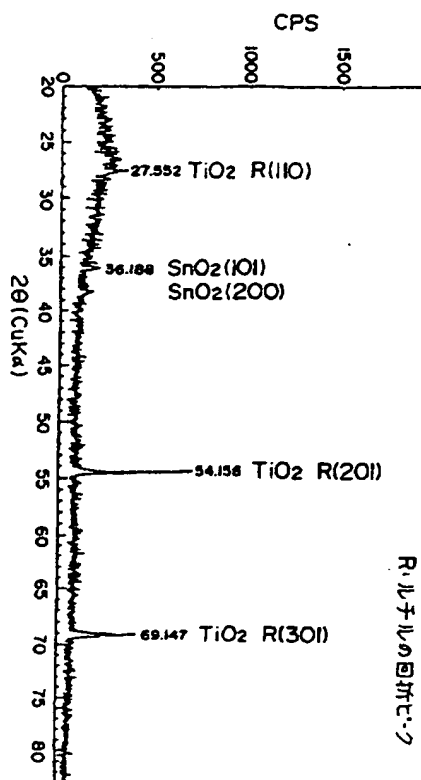
第 6 図および第 7 図は酸化チタン(II) アセチルアセトナートまたはチタン酸エチルを用いて従

来の方法により TiO_2 膜を作成した基板の X 線回折パターンを示す。

特許出願人 太陽誘電株式会社

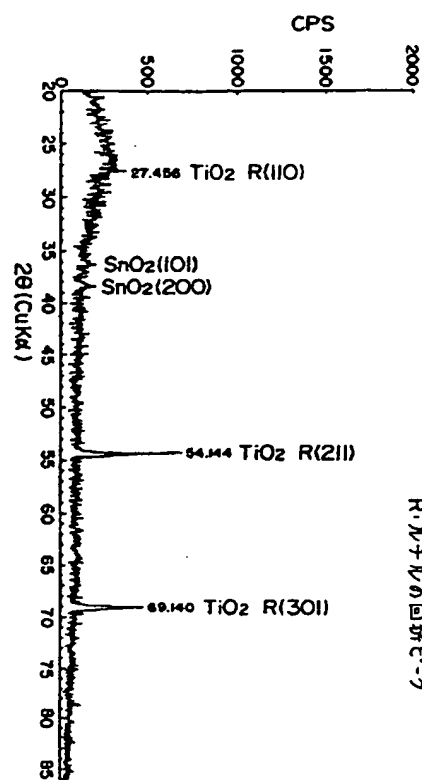
代理人 弁理士 丸岡政彦

特開平2-191330 (5)



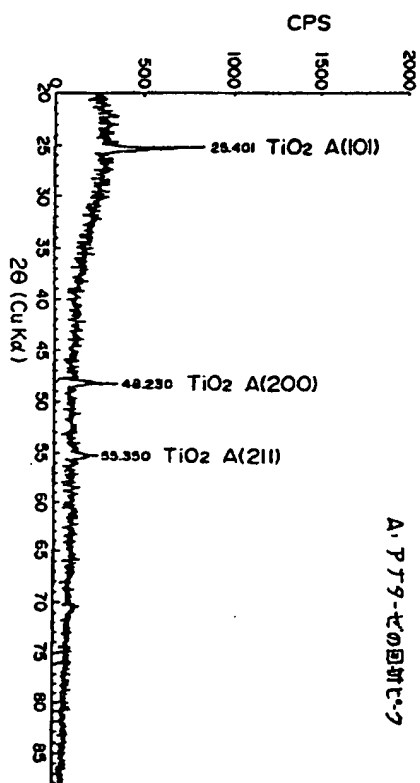
第 1 図

R・ルチルの回折ピーク



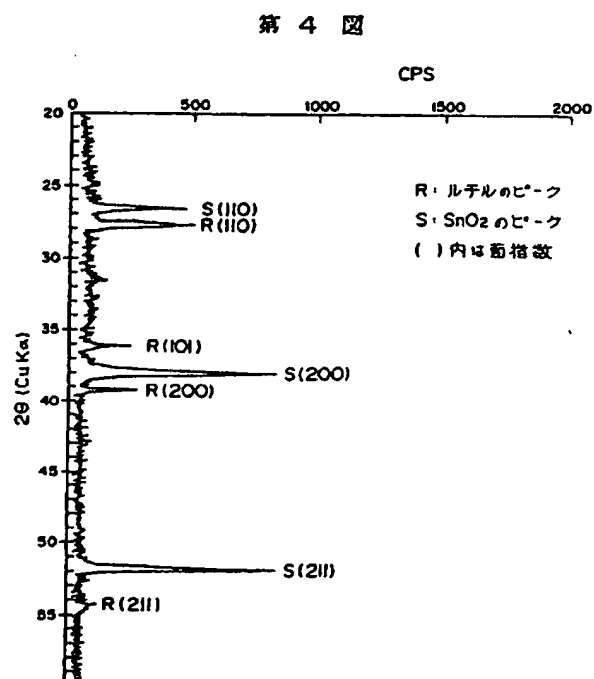
第 2 図

R・ルチルの回折ピーク



第 3 図

A・ anatase の回折ピーク

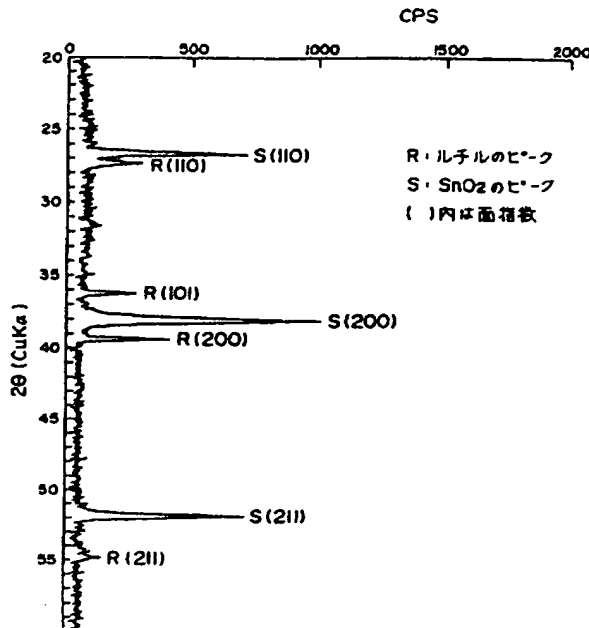


第 4 図

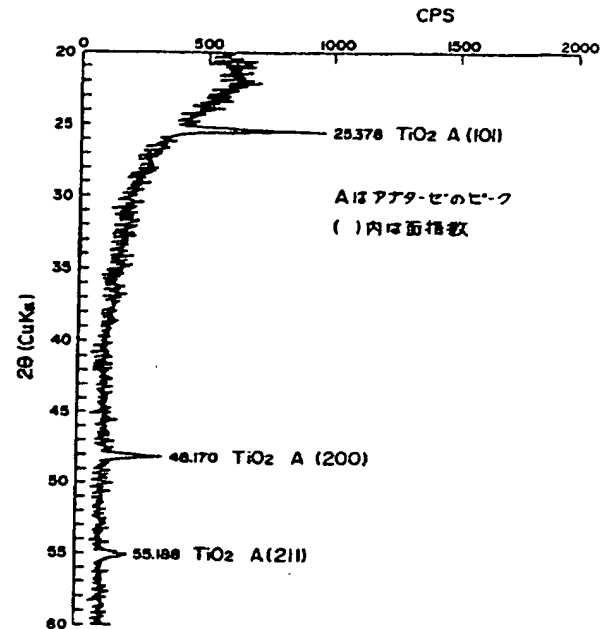
R・ルチルのピーク
 S・SnO₂ のピーク
 () 内は面指数

特開平2-191330(6)

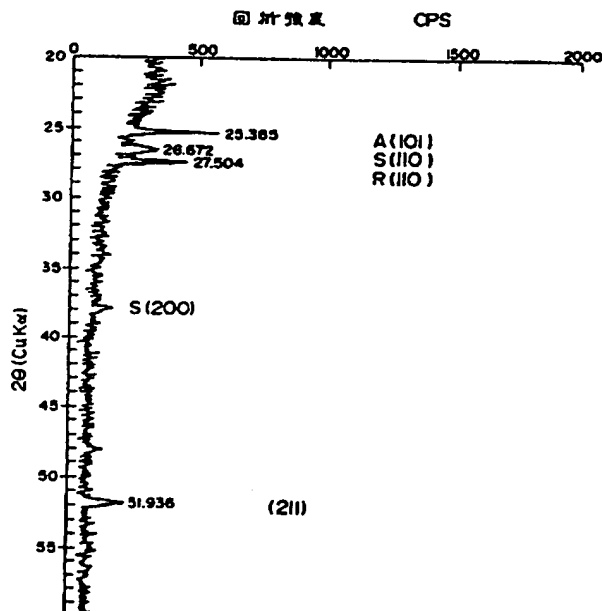
第5図



第6図



第7図



手続を修正する(自発)

昭和63年12月28日

特許庁長官 吉田 文 殿

1. 事件の表示

63-350747
昭和63年11月30日提出の特許願(2)

2. 発明の名称 酸化チタン薄膜及びその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都台東区上野六丁目16番20号

名称 太陽誘電株式会社

代表者 川田 貞

4. 代理人 〒150

住所 東京都渋谷区広尾一丁目11番2号

AIOS広尾ビル808号

電話 東京(440)8673

氏名 (7521) 弁理士 丸岡 政

5. 補正の対象

明細書に添付した図面の第7図。

6. 補正の内容

別紙の通り。

特開平2-191330(7)

第 7 図

